

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—32638

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 J 9/00

識別記号

庁内整理番号  
6653—4F

⑭ 公開 昭和58年(1983)2月25日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 吸水性発泡体

⑯ 特 願 昭56—131376

⑰ 出 願 昭56(1981)8月20日

⑱ 発 明 者 吉岡義紘

茨城県鹿島郡波崎町太田98

⑲ 発 明 者 針間浩

茨城県鹿島郡波崎町太田98

⑳ 出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

㉑ 代 理 人 弁理士 本多堅

明 細 書

1. 発明の名称

吸水性発泡体

2. 特許請求の範囲

(1) カルボキシル基またはカルボキシル基に誘導しうる基を分子中に1個もしくは2個有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物を単量体成分として含有する重合体のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩もしくはアンモニウム塩を、多価アミンで架橋して得られた高吸水性樹脂を、可塑物に分散せしめた組成物を発泡してなる吸水性発泡体。

(2) 高吸水性樹脂が、 $\alpha$ -オレフィンおよびビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の単量体と無水マレイン酸とからなる無水マレイン酸系重合体のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩もしくはアンモニウム塩を、多価アミンで架橋して得られた架橋体である特許請求の範囲第1項記載の吸水性発泡体。

(3) 高吸水性樹脂が、アクリル酸重合体、メタクリル酸重合体、およびアクリル酸あるいはメタ

クリル酸を主成分とする共重合体よりなる群から選ばれたアクリル酸系重合体のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩もしくはアンモニウム塩を、多価アミンで架橋して得られた架橋体である特許請求の範囲第1項記載の吸水性発泡体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、水などを吸収した後に絞つたり、圧力をかけたりしても、水などを容易には放出しない、保水性にすぐれた吸水性発泡体に関する。

従来から、連続泡を有する熱可塑性樹脂、天然ゴムまたは合成ゴムからなる発泡体が吸水材や保水材として用いられているが、これらの発泡体は水を吸収するものの、圧力がかかつたり、絞つたりすると吸収した水を簡単に放出してしまうという欠点を有している。このような欠点を解消するために種々の方法が試みられているが、今のところ満足のいくものが得られていない。すなわち、例えば熱可塑性樹脂と高吸水性樹脂とからなる水膨潤性樹脂(例えば特開昭55-3424号参照)に発泡剤、さらには発泡助剤を含有せしめ、90℃位

の比較的高温で発泡せしめるという通常の発泡工程により吸水性発泡体を調製することが考えられるが、前記公開公報に記載された高吸水性樹脂を用いた場合には、発泡工程における加熱により該樹脂は吸水倍率が低下したり、あるいは水可溶となつたりして、保水性および耐久性の点で実用上、問題を有しており、また比較的低温での発泡により吸水性発泡体としても、用途によつては含水状態での耐久性が満足できるものではないなどの問題点を有している。

本発明者等は、従来の吸水性発泡体の欠点を改良すべく、鋭意検討を加えた結果、カルボキシル基またはカルボキシル基に誘導しうる基を分子中に1個もしくは2個有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物を単量体成分として含有する重合体のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩もしくはアンモニウム塩を、多価アミンで架橋して得られた高吸水性樹脂を、可塑物に分散せしめた組成物を発泡してなる吸水性発泡体が、吸水性および保水性にすぐれることはいうまでもなく、耐熱性および含水状態

での耐水性にすぐれたものであることを見出し、本発明を完成するに至つた。

本発明で用いる可塑物とは、熱可塑性樹脂またはゴムである。前記熱可塑性樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリスチレン等が挙げられる。また前記ゴムとしては、天然ゴム(NB)、合成シス-1,4-ポリイソプレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BB)、スチレン-ジエン共重合ゴム(BBBまたはBIR)、アクリロニトリル-ジエン共重合ゴム(NBBまたはNIB)、ブチルゴム、イソプレン-イソブレン共重合ゴム(IIR)、クロロプレンゴム(CB)またはウレタンゴム等が挙げられる。

本発明で用いる高吸水性樹脂は、吸水性発泡体をつくるために通常90℃以上の温度で加熱されるため、かかる温度で加熱されても、その吸水倍率が低下したり、水可溶となつたりすることがなく、加えて水を吸収した状態(すなわち含水状態)での(長期)耐久性にすぐれ、また腐敗しないものであることが必要である。

このような高吸水性樹脂としては、水膨潤性ゴム類の吸水性および耐久性の点から、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボン酸アミド、カルボン酸イミド、カルボン酸無水物等のカルボキシル基に誘導しうるカルボキシル基類を分子中に1個もしくは2個有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物を単量体成分として含有する重合体の多価アミンによる架橋体が好ましい。

前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物は、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸アミド、マレイン酸イミド、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、メサコン酸などであり、高吸水性樹脂に要求される性能を満す範囲で、共重合可能な他の単量体成分と組合せて用いてもよい。前記共重合可能な他の単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブチレン、ジイソブチレン、メチルビニルエーテル、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリルなどの $\alpha$ -オレ

フィン、ビニル化合物、ビニリデン化合物が挙げられる。他の単量体と組合せる場合、カルボキシル基もしくはこれに転化しうる基を含有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物は、全単量体成分中40モル%以上であるのが適当である。

前記のカルボキシル基またはこれに転化しうる基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物を単量体として含有する重合体は、ラジカル重合触媒を用いる常法により調製される。その重合度は特に限られるものではないが、10~5,000が好ましい。

このようにして調製される前記重合体のなかでも、好ましく使用される例を以下に列挙する。

- (1) マレイン酸または無水マレイン酸、マレイン酸アミドもしくはマレイン酸イミド等のマレイン酸誘導体と、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンまたはジイソブチレン等の炭素数が2~4、好ましくは2~8の直鎖状もしくは分岐状の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体。
- (2) マレイン酸またはその誘導体と、スチレン、酢酸ビニル、メチルビニルエーテル、アクリル

酸エステル、メタクリル酸エステルまたはアクリロニトリル等のビニルもしくはビニリデン化合物との共重合体。

(3) アクリル酸またはメタクリル酸の重合体。

(4) アクリル酸またはメタクリル酸と前記(2)のビニルまたはビニリデン化合物との共重合体。

このような好ましく用いられるカルボキシル基またはカルボキシル基に誘導しうる基を1個もしくは2個有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物を単量体成分として含有する重合体は、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ金属の水酸化物、酸化物または炭酸塩等の化合物またはアンモニア等の塩基性物を反応させることが、その反応性、および最終的に得られる高吸水性樹脂の耐久性の点から必要である。この観点から水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたはアンモニア、とりわけ水酸化ナトリウムが好ましく使用される。この反応においては、前記重合体中のカルボキシル基またはそれに誘導しうる基の40~100%、特に50~80%を塩となるよう反

応させることが高吸水性樹脂の耐久性および耐熱性の点から好ましい。

このようにして得られる $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物を単量体成分として含有する重合体の塩基性物質による反応生成物は、多価アミンによる架橋反応に供される。架橋剤としては多価アミンの他に、多価エポキシ化合物、尿素樹脂、メラミン樹脂、多価アルコール、アミノアルコール、ポリイソシアネートまたは多価ハロヒドリン等が考えられるが、それらを用いた場合には架橋点がエステル結合やアミド結合であり、加水分解を受けやすく、吸水性発泡体に用いた場合、含水時の耐久性がないため、吸水性発泡体の性能が著しく低下する。一方、多価アミンの場合には、架橋点がカルボキシル基と多価アミンとのイオン結合であるため、物理的および化学的に安定性に優れ、したがって、耐久性のすぐれた高吸水性樹脂が得られる。

ここで使用される多価アミンは、分子中にアミノ基を2個以上含有する親水性、好ましくは水溶性のアミンであり、好ましく用いられる例として

はエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンまたは分子量が5,000以下のポリエチレンジアミンが挙げられる。前記ポリエチレンジアミンは分岐していても、直鎖状のものであつても何ら差し支えない。

前記架橋反応は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物を単量体成分として含有する重合体と塩基性物質との反応生成物に、前記架橋剤を添加することによつて行なわれる。この際、反応系を加熱してもよいし、また反応溶液を用いてもよく、特に加熱下でしかも水の存在下で行なうことが好ましい。このような場合には、乾燥あるいは熱処理することが好ましい。架橋剤の使用量は、前述の所望の吸水倍率を示す高吸水性樹脂が得られるよう、適宜決められるが、通常は前記反応生成物100重量部に対して1.0重量部以下、特に0.005~2重量部の範囲にあることが好ましい。

このようにして得られる高吸水性樹脂で、本発明で好ましく用いられる例を、以下に列挙する。

(1) マレイン酸または無水マレイン酸、マレイン酸アミドもしくはマレイン酸イミド等のマレイン酸誘導体と、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンまたはジイソブチレン等の炭素数が2~12、好ましくは2~8の直鎖状もしくは分岐状の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体とアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アンモニア等との反応物の多価アミンによる架橋体。

(2) マレイン酸またはその誘導体と、スチレン、酢酸ビニル、メチルビニルエーテル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルまたはアクリロニトリル等のビニルもしくはビニリデン化合物との共重合体と、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アンモニア等との反応物の多価アミンによる架橋体。

これらのなかでも、吸水性および耐久性の点から、イソブチレン-無水マレイン酸交互共重合体と水酸化ナトリウム、水酸化カリウムあるいはアンモニアとの反応物の多価アミンによる架橋体が

最も好ましい。

また、本発明で用いる前記高吸水性樹脂は、その吸水倍率が小さいと、当然のことながら目的とする吸水性発泡体の膨潤する倍率が小さくなり、一方吸水倍率が過度に高くなると、含水状態での高吸水性樹脂の強度が低くなるため水と共に流出する恐れがあり、いずれの場合も十分な吸水性発泡体が得られない。したがって、高吸水性樹脂の吸水倍率は20~800倍、特に50~500倍であることが好ましい。なお、ここで吸水倍率とは、該高吸水性樹脂が吸収しうる蒸留水の重量を、該樹脂の重量で除した値をいう。

本発明の吸水性発泡体は、前記可塑物に高吸水性樹脂、発泡剤、さらに必要ならば発泡促進剤または発泡抑制剤を混合した後、加熱発泡することにより製造される。高吸水性樹脂の配合割合は、用途により異なるが、通常可塑物100重量部に対して2~300重量部、好ましくは10~250重量部の範囲であるのがよい。また使用される発泡剤としては、ジアゾアミノ誘導体、アゾニトリル、

アゾジカルボン酸誘導体、ジニトロペンタメチレンテトラミン(DPT)、ベンゼンモノヒドラゾール、オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド(OBHD)、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、プロパン、石油エーテル等が挙げられ、発泡体の発泡倍率により、または用途により異なるが、可塑物100重量部に対して1~80重量部の範囲が望ましい。可塑物と高吸水性樹脂との混合物を調製する際に必要ならば、可塑剤、安定剤、滑剤、充填剤、着色剤、難燃剤、帯電防止剤または防カビ剤などを混合してもよい。また可塑物としてゴムを用いる場合には加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤あるいは活性剤等のゴム薬品、ゴム補強剤、粘着付与樹脂、加工助剤、酸化防止剤、赤外線吸収剤、(オゾン)老化防止剤などを混合しても何ら差し支えない。

なお、発泡は通常の一段発泡法または二段発泡法によつて行なわれる。得られる発泡体は連続泡を有するものであるが、その密度は特に限定されるものではない。

このようにして得られる本発明の吸水性発泡体は、吸水性および保水性にすぐれ、かつ耐熱性および含水状態での耐久性にすぐれるので、吸水材、脱水材、保水材、乾燥剤、結露防止材および止水材などとして使用することができる。

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお実施例および比較例中における「部」は、特に断わらない限り、「重量部」を意味する。  
実施例1

イソブチレン-無水マレイン酸共重合体(イソブチレンと無水マレイン酸とのモル比が1:1の交互共重合体であつて、分子量が約160,000である。クラレイソブレンケミカル特許®イソブレン10)154部、水酸化ナトリウム64部(前記共重合体の無水マレイン酸に基づくカルボキシル基の80モル当のナトリウム塩とするのに相当する量)および水<sup>398</sup>398部を90℃の温度下で6時間攪拌して、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体ナトリウム塩の均一な水溶液を得た。次いで、分

子量1200のポリエチレンイミン(日本触媒化学工業特許製ポリエチレンイミンBP-012)0.69部添加し、充分混合した後に、アルマイト製バットに流し込み、110℃の熱風乾燥器中で乾燥、熱処理し、得られたフィルムを粉砕して20メッシュフルイ全通の高吸水性樹脂の粉末を得た。該粉末1.4gを100mlのビーカーに入れ、1000gの蒸留水を添加して2時間放置し、その後200メッシュのナイロン布でろ過し、重量を測定することによつて、その吸水倍率を求めたところ、吸水倍率は200倍であつた。

前記高吸水性樹脂粉末、ポリ塩化ビニルおよび発泡剤を使用して第1表の配合に従い、8インチオープンロールにより混練し、厚さ3mmの分出しした。このシートを約170℃に予熱した金型に入れ、180℃で20分間プレスで加圧した後、金型を取り出し、水膨潤性マトリックス中に連続泡を有する吸水性発泡体を調製した。この発泡体の見掛け比重は0.4であつた。

以下余白

第 1 表

配 合	配合割合
ポリ塩化ビニル <sup>1)</sup>	100
ジ-(2-ヘキシル)フタレート	90
ステアリン酸亜鉛	2
バリウム-亜鉛系複合安定剤	4
発泡剤(DPT) <sup>2)</sup>	6
尿素系発泡助剤	6
高吸水性樹脂粉末	50

1) 三菱モンサント製ビニカP-440

2) ジニトロペンタメチレンテトラミン

このようにして得られた発泡体を水道水に浸漬したところ、急速に吸水した。浸漬して3日後の発泡体の吸水倍率は約2.7倍であり、手で絞つても水の放出はほとんど認められなかった。

## 実施例 2

実施例1と同様にして、9メツシユフルイ全通の高吸水性樹脂粉末を調製した。この粉末、合成スー-1、4-ポリイソブレンゴムおよび発泡剤を用い、第2表の配合に従つて、8インチオーブンロールにより混練りし、厚さ3mmのシートを分

1) 同上ノクセラ-DT

このようにして得られた吸水性発泡体を水道水に浸漬したところ、急速に吸水した。そのまま水道水に30日間浸漬し、その後に吸水倍率を測定したところ、吸水倍率は5.9倍であつた。この吸水した吸水性発泡体を手で絞つた後に吸水倍率を測定したところ、吸水倍率は5.0倍であつた。このことより、絞つてもほとんどの水は放出されないことがわかる。また、この吸水した吸水性発泡体を120℃の乾燥器中に6時間放置した後、再び水道水に浸漬したところ、5.2倍の吸水倍率を示した。このことより、吸水性発泡体の吸水能力の低下が認められないことがわかる。

## 比較例 1

高吸水性樹脂粉末を用いないこと以外は、実施例2と同様にして、発泡体を調製した。この発泡体の見掛け比重は0.2であつた。

この発泡体を水道水に浸漬して30日後の吸水倍率を測定したところ、吸水倍率は4.0倍であつた。この吸水した発泡体を絞つた後に測定した吸

出した。このシートを金型に入れ、145℃で20分間プレスにより加圧した後、金型を取り出し、冷却して、吸水性発泡体を調製した。この発泡体の見掛け比重は0.2であつた。

第 2 表

配 合	配合割合
合成スー-1、4-ポリイソブレンゴム <sup>1)</sup>	100
ステアリン酸	10
亜鉛華(#1)	5
微粉化重炭酸カルシウム <sup>2)</sup>	100
パラフィン系プロセスオイル <sup>3)</sup>	50
パラフィン	3
酸化防止剤 <sup>4)</sup>	1
発泡剤(DPT) <sup>5)</sup>	3
尿素系発泡助剤 <sup>6)</sup>	3
チアゾール系加硫促進剤 <sup>7)</sup>	1
グアニジン系加硫促進剤 <sup>8)</sup>	0.3
イオウ	2
高吸水性樹脂	20

1) クラレイソブレンケミカル製クラブレインB-10

2) 白石カルシウム製ホワイトン8B

3) サンオイル社製サンセン450

4) 大内新興化学工業製ノクラックN8-6

5) ジニトロペンタメチレンテトラミン

6) 大内新興化学工業製BK

7) 同上ノクセラ-DM

水倍率は1.4倍であり、吸水した水の大部分は手で絞ることにより簡単に放出された。

## 実施例 3

ポリアクリル酸ナトリウム(日本純薬製アロンビスB)100部を水300部に溶解した後、分子量1200のポリエチレンジイミンを0.6部添加し、均一な水溶液を調製した。この水溶液を実施例1と同様に処理してポリアクリル酸のポリエチレンジイミンによる架橋体よりなる20メツシユフルイ全通の高吸水性樹脂粉末を作製した。該樹脂の吸水倍率は180倍であつた。

この高吸水性樹脂を使用して、実施例2の第2表の配合に従つて、実施例2と同様にして吸水性発泡体を調製した。該発泡体の見掛け比重は0.2であつた。

この吸水性発泡体を水道水に3日間浸漬した時の吸水倍率は5.4倍であつた。この吸水した吸水性発泡体を絞つた後に測定した吸水倍率は4.6倍であり、このことから吸水した吸水性発泡体を絞つても大部分の水は放出されないことがわかる。

また、この吸水性発泡体を水道水に浸漬したまま100℃で5時間煮沸した後絞つたときの吸水倍率は5.5倍であり、この吸水性発泡体は煮沸沸騰水中においてその性能が変化しないことがわかる。

#### 比較例 2

架橋剤としてポリエチレンイミン0.6部のかわりにエポキシ当量145のグリセリンジグリシルエーテルを用いる他は、実施例3と同様にして高吸水性樹脂粉末を調製した。該樹脂の吸水倍率は90倍であつた。該樹脂を用いる他は実施例3と同様にして吸水性発泡体を作製した。該吸水性発泡体の見掛け比重は0.2であつた。

この吸水性発泡体を水道水に3日間浸漬した後の吸水倍率は5.0倍であり、この吸水した吸水性発泡体を絞つた時にあける吸水倍率は3.9倍であつた。また、この吸水性発泡体を水道水に浸漬したまま100℃で5時間煮沸したところ、その吸水倍率は1.2倍まで低下していた。このような低下は実用上大きな問題となる。

以下余白